# XИМИЯ. ЕГЭ. ЗАДАНИЕ № 32

ГОНЧАРУК О.Ю.

#### проверяемые элементы

Реакции, подтверждающие <u>взаимосвязь</u> органических соединений

Уметь характеризовать строение и химические свойства изученных соединений

Уметь объяснять зависимость свойств органических веществ от их состава и строения

Уровень – высокий

Максимальный балл - 5

Время выполнения – 10-15 мин.

# ПРИМЕР ЗАДАНИЯ

#### 32(38).

Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

бугират натрия 
$$\xrightarrow{NaOH,t^o} X_1 \longrightarrow 2 =$$
 бромпронан  $\xrightarrow{KOH,t^o} X_2 \xrightarrow{H_2O,H^o} X_3 \xrightarrow{KMnO_{4_1}H_2SO_{4_2}t^o} X_4$ 

При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

# КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗАДАНИЯ №32

Содержание верного ответа и указация по оцениванию (депускаются иные фермулировки ответа, не некажающие его смысла)	Балда
Составлены пять уразнений реакций, осответствующих заданной схеме препращений:  1) CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONs + NsOH — <sup>1°</sup> + CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Ns <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
2) CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> + HBr Br	
3) CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> + KOH <sub>523494.) CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> + KB<sub>1</sub> + H<sub>3</sub>O</sub>	
4) CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O — E <sup>+</sup> → CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> OH	
5) 5CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> + 2KM <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> + 2M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 8H <sub>2</sub> O OH	
Правильно записаны пять уразнегосії реакций	5
Гравильно записаны четыре уравнения ревкций	- 4
Правживые записаны три уразнения реакций	3
Правильне записаны два уравнения реакций	- 2
Правильно записано одно уравнение реакции	1
Все влементы ответи записаны неверью	Ü
Максимальный балл	5

# ПРИМЕР ДЕТСКОЙ РАБОТЫ

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

$$2C_4H_{10} + 5O_2 \xrightarrow{kat, t} 4CH_3COOH + 2H_2O$$
  
 $2CH_4 + O_2 \xrightarrow{kat, t} 2CH_3OH$   
 $CH_4 + O_2 \xrightarrow{kat, t} H_2C=O + H_2O$   
 $2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{kat, t} 2HCOOH + 2H_2O$ 

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

$$R > C = C < H + 1/2 O_2$$
  $PdCl_2 R > CH - C - R$   $R > CH_2 = CH_2 + 1/2 O_2$   $PdCl_2 CH_3 CHO$   $PdCl_3 H_3 C - C - CH_3$ 

### ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

- 1)  $5CH_3CH=CHCH_2CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 5C_2H_5COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 17H_2O_4 + 12H_2SO_4 + 12H_2SO_5 + 12H_2SO_$
- 2)  $5CH_3CH=CH_2 + 10KMnO_4 + 15H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 5CO_2 + 10MnSO_4 + 5K_2SO_4 + 20H_2O$
- 3) CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + 8KMnO<sub>4</sub> + 10KOH → CH<sub>3</sub>COOK + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOK + 6H<sub>2</sub>O + 8K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>
- 4)  $CH_3CH=CH_2 + 10KMnO_4 + 13KOH \rightarrow CH_3COOK + K_2CO_3 + 8H_2O + 10K_2MnO_4$

При окислении алкенов, в которых атомы углерода при двойной связи содержат по два углеродных радикала, происходит образование двух кетонов:

$$\begin{array}{c} 5CH_{3} - \overset{\circ}{C} = \overset{-1}{C}H - CH_{3} \ + \ 6K\overset{+7}{Mn}O_{4} \ + \ 9H_{2}SO_{4} \ = \ 5CH_{3} - \overset{+2}{C} - CH_{3} \ + \ 5CH_{3} - \overset{+3}{C}OOH \ + \\ & & & & & & & & & \\ & \overset{\circ}{C} - 2e \to \overset{+2}{C} \\ & \overset{-1}{C} - 4e \to \overset{+2}{C} \end{array} \bigg\} \, 6 \bigg| \ 5 \\ & \overset{+7}{Mn} + 5e \to \overset{+2}{Mn} \bigg| \ 6 \\ 5CH_{3} - \overset{\circ}{C} = \overset{\circ}{C} - CH_{2} - CH_{3} \ + \ 4K\overset{+7}{Mn}O_{4} \ + \ 6H_{2}SO_{4} \ = \ 5CH_{3} - \overset{+2}{C} - CH_{3} \ + \ 5CH_{3} - \overset{+2}{C} - CH_{2} - CH_{3} \ + \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

## ОКИСЛЕНИЕ АЛКИНОВ

$$5\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + 8\text{KMnO}_4 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{CO}_2 + 8\text{MnSO}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$$

$$CH_3 - \overset{\circ}{C} = \overset{\circ}{C} - CH_3 + 2KMnO_4 = 2CH_3 - \overset{+3}{C}OOK + 2MnO_2$$
  
 $2\overset{\circ}{C} - 6e \rightarrow 2\overset{+3}{C}$  1  
 $Mn + 3e \rightarrow Mn$  2

Ацетилен может быть окислен перманганатом калия в нейтральной среде до оксалата калия:

3CH≡CH +8KMnO<sub>4</sub>→ 3KOOC -COOK +8MnO<sub>2</sub> +2KOH +2H<sub>2</sub>O

В кислотной среде окисление идет до щавелевой кислоты или углекислого газа:

5CH $\equiv$ CH +8KMnO<sub>4</sub> +12H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  5HOOC –COOH +8MnSO<sub>4</sub> +4K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +12H<sub>2</sub>O CH $\equiv$ CH + 2KMnO<sub>4</sub> +3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  2CO<sub>2</sub> + 2MnSO<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### ОКИСЛЕНИЕ ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

Бензол не окисляется даже в довольно жестких условиях. Гомологи бензола могут быть окислены раствором перманганата калия в нейтральной среде до бензоата калия:

$$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 + 4KMnO_4 \rightarrow C_6H_5COOK + K_2CO_3 + 2H_2O + 4MnO_2 + KOH$$

Окисление гомологов бензола дихроматом или перманганатом калия в кислотной среде приводит к образованию бензойной кислоты.

 $5C_6H_5CH_3+6KMnO_4+9H_2SO_4 \rightarrow 5C_6H_5COOH+6MnSO_4+3K_2SO_4+14H_2O_4$ 

 $5C_8H_5-C_2H_5 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \rightarrow 5C_8H_5COOH + 5CO_2 + 12MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 28H_2O_4 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 + 12KMnO_4 + 18KMnO_4 + 18KMn$ 

$$C^{-1} - 4e^{-} \rightarrow C^{+3}$$
  
 $C^{-3} - 6e^{-} \rightarrow C^{+3}$  - 24e<sup>-</sup> 5  
 $2 C^{-3} - 14e^{-} \rightarrow 2C^{+4}$   
 $Mn^{+7} + 5e^{-} \rightarrow Mn^{+2}$  +5e<sup>-</sup> 24

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{2}-CH_{2}-CH_{3} \\ CH_{2}-CH_{2}-CH_{3} \\ CH_{2}-CH_{2}-CH_{3} \\ COOH \\ + 16KMnO_{4} + 24H_{2}SO_{4} = \\ \begin{array}{c} COOH \\ COOH \\ + 5CH_{3}COOH + 16MnSO_{4} + 8K_{2}SO_{4} + 34H_{2}O. \end{array}$$

Фталевая кислота

### ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

Образующиеся при окислении спиртов альдегиды легко окисляются до кислот, поэтому альдегиды из первичных спиртов получают окислением дихроматом калия в кислотной среде при температуре кипения альдегида. Испаряясь, альдегиды не успевают окислиться.

$$3C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3CHO + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO$$

С избытком окислителя (КМnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) в любой среде первичные спирты окисляются до карбоновых кислот или их солей, а вторичные – до кетонов.

$$5C_2H_5OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

$$3\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CH}_3 - \text{COOH} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$$

Третичные спирты в этих условиях не окисляются, а метиловый спирт окисляется до углекислого газа.

Двухатомный спирт, этиленгликоль HOCH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH, при нагревании в кислой среде с раствором КМпО<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> легко окисляется до щавелевой кислоты, а в нейтральной – до оксалата калия.

 $5CH_2(OH) - CH_2(OH) + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5HOOC - COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 22H_2O_4 + 22H_2$ 

 $3CH_2(OH) - CH_2(OH) + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC - COOK + 8MnO_2 + 2KOH + 8H_2O$ 

# ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды — довольно сильные восстановители, и поэтому легко окисляются различными окислителями, например:  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $[Ag(NH_3)_2]OH$ ,  $Cu(OH)_2$ . Все реакции идут при нагревании:

 $3CH_3CHO + 2KMnO_4 \rightarrow CH_3COOH + 2CH_3COOK + 2MnO_2 + H_2O$ 

3CH<sub>3</sub>CHO + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 3CH<sub>3</sub>COOH + Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O

CH<sub>3</sub>CHO + 2KMnO<sub>4</sub> + 3KOH → CH<sub>3</sub>COOK + 2K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O

5CH<sub>3</sub>CHO + 2KMnO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 5CH<sub>3</sub>COOH + 2MnSO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O

CH<sub>3</sub>CHO + Br<sub>2</sub> + 3NaOH → CH<sub>3</sub>COONa + 2NaBr + 2H<sub>2</sub>O

С аммиачным раствором оксида серебра альдегиды окисляются до карбоновых кислот которые в аммиачном растворе дают соли аммония (реакция "серебрянного зеркала"):

 $CH_3CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag + H_2O + 3NH_3$ 

 $CH_3$ -CH=O +  $2Cu(OH)_2$   $\rightarrow$   $CH_3COOH$  +  $Cu_2O$  +  $2H_2O$ 

Муравьиный альдегид (формальдегид) окисляется, как правило, до углекислого газа:

 $5HCOH + 4KMnO_4(u3\delta) + 6H_2SO_4 \rightarrow 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 5CO_2 + 11H_2O$ 



реакция "серебряного зеркала"

$$3CH_2O + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O_4$$

$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag \downarrow + 2H_2O + 6NH_3$$

$$\mathrm{HCOH} + 4\mathrm{Cu(OH)_2} \rightarrow \mathrm{CO_2} + 2\mathrm{Cu_2O} \downarrow + 5\mathrm{H_2O}$$

Кетоны окисляются в жестких условия сильными окислителями с разрывом связей C-C и дают смеси кислот:

$$H_3$$
С —  $CH$  —  $CH_2$  —  $CH_2$  —  $CH_3$  —  $CH_2$  —  $CH_3$  —  $CH$ 

### КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

**Карбоновые кислоты.** Среди кислот сильными восстановительными свойствами обладают муравьиная и щавелевая, которые окисляются до углекислого газа.

HOOC-COOH+ CI2 =2CO2 +2HCI

**Муравьиная кислота**, кроме кислотных свойств, проявляет также некоторые свойства альдегидов, в частности, восстановительные. При этом она окисляется до углекислого газа. Например:

2KMnO4 + 5HCOOH + 3H2SO4 → K2SO4 + 2MnSO4 + 5CO2↑ + 8H2O

При нагревании с сильными водоотнимающими средствами (H2SO4 (конц.) или P4O10) разлагается:

 $HCOOH \rightarrow (t) CO\uparrow + H2O$ 

- 1) M3C-CM2-CM2-C-ONQ + NQOH = NQQOH = NQQOB + CM3-CM2-CM3 2) CM3-CM2-CM3+Bn2 = ND + HBr+ M3C-CM-CM3
- 3) H3C-CM-CH3 + KOH crupm.pp. KBr+ H2O+ H3C-CH=CH2
- 9) H<sub>3</sub>C-CH=CH<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O tot. > H<sub>3</sub>C-C-CM<sub>3</sub>

  5) 5 H<sub>3</sub>C-HC-PH<sub>3</sub> + 2/RULINGy + 2/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

  + 5/H<sub>3</sub>C-C-CH<sub>3</sub>

  + 5/H<sub>3</sub>C-C-CH<sub>3</sub>

  + 5/H<sub>3</sub>C-C-CH<sub>3</sub>

  + 5/H<sub>3</sub>C-C-CH<sub>3</sub>

38

Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

пропен 
$$\xrightarrow{\text{HBr}} X_1 \xrightarrow{\text{KOH}} X_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})} X_3 \xrightarrow{\text{KMnO}_4, t^\circ} X_4 \xrightarrow{\text{I}_2\text{SO}_4}$$

→ этилацетат

При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

$$H_{3}C - CH = CH_{2} + HB_{4} \rightarrow H_{3}C - CH - CH_{3}$$

$$B_{4}$$

$$H_{3}C - CH - CH_{3} + kOH + H_{2}O \rightarrow H_{3}C - CH - CH_{3} + kB_{4}$$

$$B_{4}$$

$$H_{3}C - CH - CH_{3} + H_{2}SO_{4}(k) \xrightarrow{180} CH_{3} - C_{4}$$

$$OH$$

$$U_{3}C - CH - CH_{3} + H_{2}SO_{4}(k) \xrightarrow{180} CH_{3} - C_{4}$$

$$OH$$

$$5CH_{3} - C_{4} + 12kMnO_{4} + 3H_{2}SO_{4} = 5CH_{3} - C_{00} + 2MnSO_{4} + 4k_{2}SO_{4} + 3H_{2}O$$

$$CH_{3} - C_{04} + CH_{3} - CH_{2} - OH \rightarrow CH_{3} - C_{0} - CH_{3} - CH_{2}$$

38) 
$$O$$
  $CH_3 - CH = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3 - CH - CH_3$   $(2-6pom97AH)$ 
 $O$   $CH_3 - CH - CH_3 + KOH  $\xrightarrow{H_2O}$   $CH_3 - CH - CH_3 + KBr$ 
 $Br$ 
 $OH$   $(npon9H0A-2)$ 
 $OH$   $(npon9H0A-2)$ 
 $OH$ 
 $OH$$ 

1) CH2 = CH - CH3 + HBn - CM3 - CM - CM3 2) CM3 - CM - CM3 + KOM - CM3 - CM - CM3 + KBn 3) CM3-CM-CM3 H2SQ4(A) CM3-CM=CM2 + H2O 4) CM3 - CM = CH2 + KMnO4+ HSO4 = CH3 - COM + CQ+

+ MnSO4 + K2SO4 + H2O

5) CH3 - C OM + CH3-CH3-OH-9 CH3-C O-CM2-CH3 PULMA. OF SEE